

Attorney Docket No. 1568.1015

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Hyung-gon NOH

Application No.: To be assigned

Group Art Unit: To be assigned

Filed: May 16, 2001

Examiner: To be assigned

For: POLYMERIC GEL ELECTROLYTE AND LITHIUM BATTERY EMPLOYING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. §1.55**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. §1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 00-34505

Filed: June 22, 2000

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: 5/16/01

By: 

Michael D. Steir
Registration No. 37,240

700 11th Street, N.W., Ste. 500
Washington, D.C. 20001
(202) 434-1500



**KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE**

JC971 U.S. PTO
09/855838
05/16/01

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: Patent Application No. 00-34505

Date of Application: 22 June 2000

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

16 November 2000

COMMISSIONER

[Document] Application
[Right] Patent
[Receiver] Commissioner
[Document No.] 0008
[Filing Date] 22 June 2000
[IPC] H01M
[Title] Lithium secondary battery

[Applicant]
[Name] Samsung SDI Co., Ltd.
[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]
[Name] Young-pil Lee
[Attorney code] 9-1998-000334-6
[General Power of Attorney
Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]
[Name] Hyuk-keun Cho
[Attorney code] 9-1998-000544-0
[General Power of Attorney
Registration No.] 2000-004538-0

[Attorney]
[Name] Hae-young Lee
[Attorney code] 9-1999-000227-4
[General Power of Attorney
Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]
[Name] Hyung-gon Noh
[Resident
Registration No.] 660627-1000617
[Zip code] 110-210
[Address] 29, Hwa-dong, Jongro-gu, Seoul, Rep. Of Korea
[Nationality] Rep. Of Korea

[Request for Examination] Yes

[Purpose] We file the present application according to Article 42 of the Patent Law
also Request for Examination according to Article 60 of the Patent Law.
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hyuk-keun Cho
Attorney Hae-young Lee

1020000034505

2000/11/1

[Fee]

[Basic fee]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional fee]	6 Sheet(s)	6,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	17 Claim(s)	653,000 won
[Total]	688,000 won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings) 1 original

JC971 U.S. PTO

09/855838



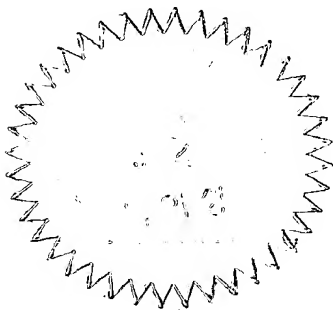
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2000년 제 34505 호
Application Number

출원 년 월 일 : 2000년 06월 22일
Date of Application

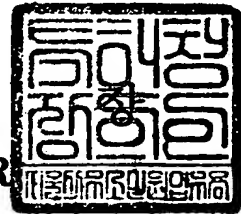
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 년 11 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0008
【제출일자】	2000.06.22
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	리튬 2차전지
【발명의 영문명칭】	Lithium secondary battery
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	조혁근
【대리인코드】	9-1998-000544-0
【포괄위임등록번호】	2000-004538-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노형곤
【성명의 영문표기】	NOH,Hyung Gon
【주민등록번호】	660627-1000617
【우편번호】	110-210
【주소】	서울특별시 종로구 화동 29번지
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

조혁근 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 6 면 6,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 17 항 653,000 원

【합계】 688,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

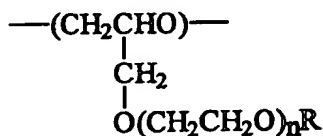
【요약】

본 발명은 캐소드와 애노드, 이 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체와, 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머와 리튬염과 유기용매를 포함하여 된 겔 상태의 전해액과, 상기 전극 조립체와 전해액을 내장하고 있는 케이스를 구비하고 있는 리튬 2차전지를 제공한다. 본 발명에 따르면, 전해액에 의한 스웰링 현상을 효과적으로 억제하고 전해액이 외부로 누출될 염려가 없어서 이로 인한 전지의 신뢰성 및 안전성 저하를 미연에 방지할 수 있는 리튬 2차전지를 얻을 수 있다.

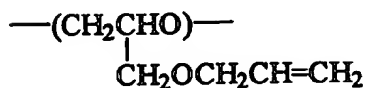
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



상기식중, n은 1 내지 12의 정수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

1020000034505

2000/11/1

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 2차 전지{Lithium secondary battery}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래기술에 따른 리튬 이온 전지의 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이고,

도 2는 종래기술에 따른 리튬 이온 폴리머 전지의 다른 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10, 21... 전극 조립체 11, 22... 케이스

13, 13', 24, 24'... 전극 단자

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<6> 본 발명은 리튬 2차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 겔상태의 전해액을 이용함으로써 신뢰성과 안전성이 향상된 리튬 2차전지를 제공하는 것이다.

<7> 에틸렌 옥사이드 호모폴리머와 알칼리금속 이온 시스템을 이용하는 경우 이온전도도 특성이 우수하다는 것이 밝혀짐에 따라, 이에 대한 연구가 집중적으로 이루어지게 되었다. 이러한 연구 결과, 선형 사슬 구조의 폴리에틸렌옥사이드에 측쇄를 달아 무정형 형태로 만들어 폴리에틸렌옥사이드로 만들어진 필름의 물성을 향상시켰다. 그리고 폴리

에틸렌 옥사이드와 같은 폴리에테르는 높은 이동자유도 및 금속 양이온의 용해도 측면에서 폴리머 매트릭스로서 주목받게 되었다. 이온의 이동은 고분자의 결정영역이 아닌 무정형 영역에서 일어난다. 따라서 폴리에틸렌 옥사이드의 결정성을 감소시키기 위하여 폴리에틸렌 옥사이드는 각종 에폭사이드화물과 공중합하는 방법이 제안되었다(USP 제 5,968,681호 및 제5,837,157호).

<8> 한편, 리튬 2차전지는 전해질의 종류에 따라서 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지와 고체형 전해질을 사용하는 리튬 이온 폴리머 전지로 나눌 수 있다.

<9> 리튬 이온 전지는 전극 조립체를 밀봉하는 케이스로서 원통형 케이스 또는 각형 케이스를 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 최근에는 이러한 케이스 대신 파우치를 사용하는 방법이 각광받고 있다. 그 이유는 케이스로서 파우치를 사용하면, 단위중량 및 체적당 에너지밀도가 보다 높아지고 전지의 박형화 및 경량화가 가능해질 뿐만 아니라 케이스 재료비가 적게 들기 때문이다.

<10> 도 1은 케이스로서 파우치를 사용하는 리튬 이온 전지의 일예를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.

<11> 도 1을 참조하면, 리튬 이온 전지는 캐소드(11), 애노드(12) 및 세퍼레이터(13)를 포함하는 전극 조립체(10)와, 이 전극 조립체(10)를 감싸서 밀봉하는 케이스(11)를 구비하여 이루어진다. 이 때 전극 조립체는 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 삽입하고 이를 권취하여 형성한 것이다. 그리고 상기 전극 조립체(10)와 외부의 전기적 통로 역할을 하는 캐소드탭(12) 및 애노드탭(12')은 캐소드 및 애노드로부터 인출되어 전극 단자(13, 13')를 형성한다.

- <12> 도 2는 종래의 리튬 이온 폴리머 전지의 일예를 모식적으로 도시한 분리사시도이다
- <13> 이를 참조하면, 리튬 이온 폴리머 전지는 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터를 구비하는 전극 조립체(21)와, 상기 전극 조립체(21)를 감싸서 밀봉하는 케이스 (12)를 구비하여 이루어진다. 그리고 상기 전극 조립체(21)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극 단자(또는 리드선)(24, 24')는 캐소드 및 애노드에 마련된 캐소드탭 및 애노드탭(23, 23')에 연결되며 케이스 (22) 밖으로 소정 길이 노출되도록 설치된다.
- <14> 상술한 바와 같은 도 1의 리튬 이온 전지 및 도 2의 리튬 이온 폴리머 전지에서는, 전극단자 (13, 13') 및 (24, 24')의 일부분만을 노출시킨 채 케이스 (11, 22) 내에 전극 조립체 (10, 21)을 넣고 여기에 전해액을 주입한 다음, 열과 압력을 가하여 상부 케이스의 가장자리 부분과 하부 케이스의 가장자리 부분의 열접착성 물질끼리 접촉시켜 밀봉함으로써 전지를 완성하고 있다.
- <15> 상기에서 살펴본 바와 같이, 전해액은 후공정에 주입하기 때문에 비점이 낮은 유기 용매를 사용하는 경우, 전해액에 의하여 전극 조립체나 파우치가 부푸는 현상이 발생한다. 또한, 이로 인하여 전지의 신뢰성 및 안전성이 저하되는 문제점이 있다.
- <16> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 평면형 전지를 자외선이나 전자빔으로 경화시켜 만들거나, 겔을 전극판에 코팅하여 전해액을 별도로 주입하지 않는 방법 등이 제안되었다(미국 특허 제5,972,539호, 미국 특허 제5,279,910, 미국 특허 제5, 972,539호, 미국 특허 제5,437,942호 및 미국 특허 제5, 340,368). 그러나, 상기 방법들을 실질적으로 적용하는 경우, 전극 조립체나 파우치가 부푸는 현상을 다소 완화시킬 수는 있지만, 아직

도 만족할 만한 수준에 도달하지 못하였다.

<17> 이에 본 발명자들은 많은 연구끝에 상기 문제점을 해결하기 위하여 폴리에틸렌옥사이드계 폴리머를 사용하여 겔 상태의 전해액을 사용하는 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 겔 상태의 전해액을 사용함으로써 전해액에 의한 스웰링 현상을 효과적으로 억제하여 이로 인한 전지의 신뢰성 및 안전성 저하를 미연에 방지할 수 있는 리튬 2차전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 캐소드와 애노드, 이 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체와,

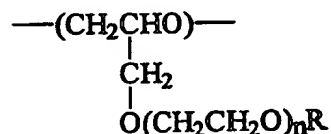
<20> 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머와 리튬염과 유기용매를 포함하여 된 겔 상태의 전해액과,

<21> 상기 전극 조립체와 전해액을 내장하고 있는 케이스를 구비하고 있는 리튬 2차전지를 제공한다.

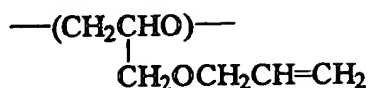
<22> 【화학식 1】



<23> 【화학식 2】



<24> 【화학식 3】



<25> 상기식중, n은 1 내지 12의 정수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

<26> 상기 화학식 1의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰%이고, 화학식 2의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.7몰%이고, 화학식 3의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.01 내지 0.8몰%인 것이 바람직하다.

<27> 본 발명의 기술적 과제는 또한, 캐소드와 애노드, 이 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체와,

<28> 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머와 가교제간의 가교 중합 반응 결과물과, 리튬염과 유기용매를 포함하여 된 가교 겔 상태의 전해액과,

<29> 상기 전극 조립체와 전해액을 내장하고 있는 케이스를 구비하고 있는 리튬 2차전지에 의하여 달성된다.

<30> 본 발명에서는, 전해액으로서 종래기술에 따른 액상의 전해액 대신, 겔 상태의 전해액을 사용한 데 그 특징이 있는데, 이 때 상기 겔상태의 전해액은, 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머를 리튬염과 저비점 유기용매에 용해한 다음, 여기에 리튬염과 유기용매를 추가하여 점성을 조절하고, 이를 전극 조립체가 들어 있는 케이스내에 주입하고, 저비점유기용매를 증발로 제거함으로써 제조된 것이다.

<31> 또한, 상기 겔 상태의 전해액은 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머를 리튬염과 유기용매와 혼합한 다음, 여기에 촉매와 가교제를 부가하고, 이를 전극 조립체가 들어 있는 케이스내로 주입하고, 이를 중합하여 제조하는 것도 가능하다.

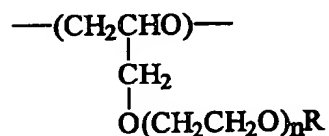
<32> <화학식 1>

<33>



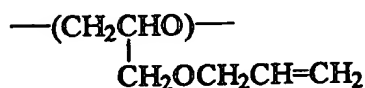
<34> <화학식 2>

<35>



<36> <화학식 3>

<37>



<38> 상기식중, n은 1 내지 12의 정수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

<39> 상기 화학식 2에서, R은 구체적으로 메틸기 등이 있다.

<40> 상기 터폴리머에서 화학식 1의 반복단위의 함량은 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰%이고, 화학식 2의 반복단위의 함량은 0.1 내지 0.7몰%이고, 화학식 3의 반복단위의 함량은 0.01 내지 0.8몰%이다. 그리고 터폴리머의 중량평균분자량은 10,000 내지 2,000,000인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 50만 내지 120만이다. 그리고 터

폴리머의 유리전이온도는 -80 내지 30°C 범위인 것이 바람직하다.

- <41> 특히, 상기 전극 조립체는 권취형이고, 이 전극 조립체를 내장하는 케이스는 파우치 형태인 것이 바람직한데, 이는 단위중량 및 체적당 에너지밀도가 보다 높아지고 전지의 박형화 및 경량화가 가능해질 뿐만 아니라 케이스 재료비가 적게 들기 때문이다.
- <42> 이하, 화학식 1, 2 및 3의 반복단위를 함유하는 터폴리머를 이용하여 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 겔 상태의 유기 전해액을 제조하는 과정을 보다 상세하게 살펴보기로 한다.
- <43> 먼저, 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머를 아세톤, 테트라하이드로퓨란 등과 같은 저비점용매에 용해한다.
- <44> 이어서, 상기 터폴리머와 저비점용매를 함유하는 용액에 리튬염과 유기용매를 추가하여 혼합한다. 이 때 터폴리머의 중량과, 리튬염과 유기용매의 총중량의 혼합비는 1:1 내지 1:50인 것이 바람직하다. 만약 리튬염과 유기용매에 대한 터폴리머의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우에는 이온 전도도가 저하되는 문제점이 있고, 상기 범위 미만인 경우에는 겔 상태의 전해액 물성이 약하여 바람직하지 못하다.
- <45> 그 후, 상기 결과물을 전극 조립체가 들어 있는 케이스내에 주입한 다음, 진공조건 하에서 저비점용매만을 재빨리 제거한다. 그 결과, 겔상태의 전해액이 얻어진다.
- <46> 또한, 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따라 겔상태의 전해액을 만드는 과정에 대하여 살펴보면 다음과 같다.
- <47> 상기 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머를 저비점용매에 용해하는 과정을 거치지 않고, 이를 바로 리튬염과 유기용

매의 혼합물에 용해하는 것도 가능하다. 이 때 터폴리머의 중량과, 리튬염과 유기용매의 총중량의 혼합비는 1:1 내지 1:50인 것이 바람직하며, 특히 1:12.5 내지 1:40인 것이 보다 바람직하다. 만약 리튬염과 유기용매에 대한 터폴리머의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우에는 점성이 강하여 전해액 주입 자체가 어려운 문제점이 있고, 상기 범위 미만인 경우에는 가교 반응성이 저하되어 바람직하지 못하다.

<48> 그리고, 이렇게 형성된 혼합물에 촉매와 가교제를 부가한다. 이 때 촉매로는 벤조일퍼옥사이드, 아조비스(이소부티로니트릴), 디쿠밀퍼옥사이드 등을 사용하며, 가교제로는 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드 등을 사용한다. 여기에서 가교제를 혼합물에 부가하면 겔 상태의 전해액의 인장강도가 강해지는 잇점이 있다.

<49> 경우에 따라서는, 상기 과정에 따라 얻어진 혼합물을 글러브 박스내에서 12시간 이상 혼합하는 과정을 거치는 것도 가능하다. 이와 같은 혼합과정을 거치면 혼합물이 균일하게 섞이는 잇점이 있다.

<50> 그 후, 상기 혼합물을 전극 조립체가 들어 있는 케이스내에 주입한 다음, 60 내지 200℃ 범위내에서 가교 중합시킴으로써 가교된 겔 상태의 전해액이 얻어진다. 여기에서 전지내 중합온도가 60℃ 미만인 경우에는 가교 중합 반응의 반응성이 저하되고, 전지내 중합온도가 200℃를 초과하는 경우에는 전해액이 휘발하여 바람직하지 못하다.

<51> 본 발명에서 전해액을 구성하는 유기용매로는 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 및 디에틸카보네이트(DEC) 및 비닐렌 카보네이트에서 선택된 적어도 1종의 카보네이트계 용매를 사용한다. 특히 전해액의 유기용매로서 비닐렌 카보네이트(VC)를 부가하는 경우에는 전지의 성능 특히 수명 성능이 개선된다. 그리고 리튬염으로는 과염소산 리튬(LiClO₄)

4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술폰아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이온성 리튬염을 사용한다.

<52> 이하, 상술한 전해액을 포함한 본 발명의 리튬 2차전지의 제조방법을 설명하기로 한다.

<53> 먼저, 전극 활물질, 결합제, 도전재 및 용매를 포함하는 전극 활물질 조성물을 이용하여 집전체상에 전극 활물질층을 형성한다. 이 때 전극 활물질층을 형성하는 방법은 전극 활물질 조성물을 집전체상에 직접 코팅하는 방법이나 또는 전극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상부에 코팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 필름을 집전체상에 라미네이션하는 방법이 있다. 여기에서 지지체는 활물질층을 지지할 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 마일라 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등이 있다.

<54> 본 발명의 전극 활물질은 캐소드의 경우에는 LiCoO_2 등의 리튬 복합 산화물, 애노드의 경우는 카본, 그래파이트 등의 물질이 사용되며, 도전재로는 카본 블랙 등이 사용된다. 여기에서 도전재의 함량은 전극 활물질(예: LiCoO_2) 100중량부를 기준으로 하여 1 내지 20 중량부인 것이 바람직하다.

<55> 상기 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(VdF/HFP 코폴리머), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 그 혼합물이 사용되며, 그 함량은 전극 활물질 100중량부를 기준으로 하여 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하다.

- <56> 상기 용매로는 통상적인 리튬 2차전지에서 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 아세톤, N-메틸피롤리돈 등이 있다.
- <57> 상기 전극 활물질 조성물에는 경우에 따라서 Li_2CO_3 를 부가하기도 한다. 이와 같이 Li_2CO_3 를 부가하면 전지의 성능 구체적으로 고율 성능이 개선된다.
- <58> 한편, 본 발명의 세퍼레이타는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 권취하기가 용이한 폴리에틸렌 세퍼레이타, 폴리프로필렌 세퍼레이타를 사용한다.
- <59> 상술한 방법에 따라 제조된 캐소드 전극판과 애노드 전극판 사이에 세퍼레이타를 삽입하고, 이를 젤리를 방식으로 권취하여 된 전극 조립체(도 1)를 만들거나 또는 바이셀 구조의 전극 조립체(도 2)를 만든다. 이어서, 이 전극 조립체를 케이스안에 넣는다. 이어서, 화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머를 저비점유기용매에 용해한 다음, 여기에 리튬염과 유기용매에 부가하여 만든 혼합물을 상기 케이스내로 주입한다. 상술한 바와 같이 본 발명은 저비점유기용매에 용해하지 않고, 터폴리머를 리튬염과 유기용매의 혼합물에 바로 용해하는 것도 가능하다.
- <60> 그 후, 상기 결과물을 진공조건하에서 저비점유기용매만을 제거해낸 다음, 케이스를 밀봉함으로써 리튬 2차전지가 완성된다. 그리고 터폴리머를 저비점 유기용매를 사용하여 용해시키지 않는 경우에는 저비점유기용매의 제거과정이 불필요하다. 그리고 이 이 경우는 전극 조립체내에 전해액을 주입한 다음, 전지내에서 중합하는 과정을 거친다. 이 때 중합온도는 이미 언급한 바와 같이 60 내지 200℃로 유지한다.
- <61> 상기 반응 결과, 전해액이 겔 상태로 변화된다. 이와 같이 전해액이 겔상태로 존재하게 되면 외부로 누출될 가능성이 작으므로 전해액 누출에 따른 전지의 안전성 및 신뢰

성 저하를 미연에 예방할 수 있다.

<62> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<63> 실시예 1

<64> 아세톤 600ml에 폴리비닐리덴플루오라이드 15g을 부가하여 불밀에서 2시간동안 혼합하여 용해하였다. 이 혼합물에 LiCoO_2 470g과 슈퍼피 15g을 부가한 다음, 이를 5시간 동안 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 형성하였다.

<65> 상기 캐소드 활물질 조성물을 $320\mu\text{m}$ 겹의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 $147\mu\text{m}$ 이고 폭이 4.9cm인 알루미늄 박막상에 코팅 및 건조하여 캐소드 전극판을 만들었다.

<66> 한편, 애노드 전극판은 다음 과정에 따라 제조하였다.

<67> 아세톤 600ml에 폴리비닐리덴플루오라이드 50g을 부가하여 불밀에서 2시간동안 혼합하여 용해하였다. 이 혼합물에 메조카본파이버(MCF) 449g과 애노드 집전체에 대한 활물질층의 결합력을 향상시키기 위한 옥살산 1g을 부가한 다음, 이를 5시간동안 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 형성하였다.

<68> 상기 애노드 활물질 조성물을 $420\mu\text{m}$ 겹의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 $178\mu\text{m}$ 이고 폭이 5.1cm인 구리 박막상에 코팅 및 건조하여 애노드 전극판을 만들었다.

<69> 이와 별도로, 세퍼레이타로는 폴리에틸렌 세퍼레이타(Asahi사)를 사용하였고, 이때 세퍼레이타의 폭은 5.35cm이었고, 두께는 $18\mu\text{m}$ 이었다.

<70> 상기 캐소드 전극판과 애노드 전극판사이에 폴리에틸렌 세퍼레이타를 개재한 다음, 이를 젤리를 방식으로 권취하여 전극 조립체를 만들었다. 이 전극 조립체를 파우치안

에 넣었다.

<71> 한편, 화학식 1의 반복단위(에틸렌 옥사이드)-화학식 2의 반복단위(n 은 2이고 R 은 메틸기임)-화학식 3의 반복단위(알릴 글리시딜 에테르) 함유 터폴리머(Daiso사)(중량평균분자량: 1×10^6 , 화학식 1의 반복단위:화학식 2의 반복단위:화학식 3의 반복단위의 몰비는 80:18:2이고, 유리전이온도는 -70°C 임) 1g을 아세톤 100ml에 용해한 다음, 여기에 1M LiPF_6 EC/PC(EC와 PC의 혼합부피비는 1:1임) 용액 30g을 부가하여 혼합하였다. 상기 혼합물에 아세톤 50ml를 더 부가하여 희석하였다. 얻어진 혼합물 20ml를 상기 과정에 따라 얻어진 파우치 전지에 주입하고 나서, 진공조건하에서 아세톤을 증발시켰다. 이어서, 아세톤이 증발로 제거되고 나면, 이를 밀봉함으로써 리튬 2차전지를 완성하였다.

<72> 실시예 2

<73> 화학식 1의 반복단위(에틸렌 옥사이드)-화학식 2의 반복단위(n 은 2이고 R 은 메틸기임)-화학식 3의 반복단위(알릴 글리시딜 에테르) 함유 터폴리머(Daiso사)와 아세톤과 1M LiPF_6 EC/PC(EC와 PC의 혼합부피비는 1:1임) 용액의 혼합 과정에서, 1M LiPF_6 EC/PC(EC와 PC의 혼합부피비는 1:1 임) 용액 대신 1M LiPF_6 EC/PC:VC(EC와 PC와 VC의 혼합부피비는 4:4:2임) 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<74> 실시예 3

<75> 전해액이 후술하는 과정에 따라 제조되는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<76> 화학식 1의 반복단위(에틸렌 옥사이드)-화학식 2의 반복단위(n 은 2이고 R 은 메틸기

임)-화학식 3의 반복단위(알릴 글리시딜 에테르) 함유 터폴리머(Daiso사)(중량평균분자량: 1×10^6 , 화학식 1의 반복단위:화학식 2의 반복단위:화학식 3의 반복단위의 몰비는 80:18:2이고, 유리전이온도는 -70°C 임) 3g을 1M LiPF_6 EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 3:7임) 용액 97g에 부가하여 터폴리머를 용해하였다. 상기 혼합물에 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드 0.3g과 AIBN 0.06g을 부가하였다. 이렇게 얻어진 혼합물을 상기 과정에 따라 얻어진 파우치 전지에 주입하였다. 이후, 80°C 에서 1시간동안 중합하여 겔형태의 전해액을 만들었다. 이어서, 상기 결과물을 밀봉함으로써 리튬 2차전지를 완성하였다.

<77> 실시예 4

<78> AIBN 대신 벤조일퍼옥사이드를 사용하고, 전지내 중합이 80°C 에서 3시간동안 이루어지는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<79> 실시예 5

<80> AIBN 대신 디쿠밀퍼옥사이드(dicumylperoxide)를 사용하고, 전지내 중합이 170°C 에서 10분동안 이루어지는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<81> 실시예 6

<82> 화학식 1의 반복단위(에틸렌 옥사이드)-화학식 2의 반복단위(n은 2이고 R은 메틸기임)-화학식 3의 반복단위(알릴 글리시딜 에테르) 함유 터폴리머(Daiso사)와 1M LiPF_6 EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 3:7임) 용액의 혼합 과정에서, 1M LiPF_6 EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 3:7임) 용액 대신 1M LiPF_6 EC:DEC:VC(EC와 DEC와 VC의 혼합부피비

는 3:6:1임) 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 과정에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<83> 실시예 7

<84> 화학식 1의 반복단위(에틸렌 옥사이드)-화학식 2의 반복단위(n 은 2이고 R 은 메틸기임)-화학식 3의 반복단위(알릴 글리시딜 에테르) 함유 터폴리머(Daiso사)(중량평균분자량: 1×10^6 , 화학식 1의 반복단위:화학식 2의 반복단위:화학식 3의 반복단위의 몰비는 80:18:2이고, 유리전이온도는 -70°C 임) 0.6g(터폴리머의 함량: 전해액 100 중량부 대비 3%)을 1.15M LiPF_6 EC/PC/DEC(EC와 PC와 DEC의 혼합부피비는 41:10:49임) 용액 19.4g에 부가하여 터폴리머를 용해하였다. 상기 혼합물에 N,N -(1,4-페닐렌)비스말레이미드 0.06g과 AIBN 0.08g을 부가한 다음, 이를 클러브 박스안에서 12시간동안 혼합하였다. 이렇게 얻어진 혼합물 5g을 상기 과정에 따라 얻어진 파우치 전지에 주입하였다. 이후, 80°C 에서 1시간 20분동안 중합하여 가교된 겔형태의 전해액을 만들었다. 이어서, 상기 결과물을 밀봉함으로써 리튬 2차전지를 완성하였다.

<85> 실시예 8

<86> 화학식 1의 반복단위(에틸렌 옥사이드)-화학식 2의 반복단위(n 은 2이고 R 은 메틸기임)-화학식 3의 반복단위(알릴 글리시딜 에테르) 함유 터폴리머(Daiso사)와 1.15M LiPF_6 EC/PC/DEC(EC와 PC와 DEC의 혼합부피비는 41:10:49임)의 혼합과정에서 1M LiPF_6 EC/PC/DEC(EC와 PC와 DEC의 혼합부피비는 41:10:49임) 용액 대신 1M LiPF_6 EC:PC:DEC:VC(EC와 PC와 DEC와 VC의 혼합부피비는 2:2:3:2임) 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 과정에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<87> 비교예

- <88> 전해액으로서, 1.15M 1M LiPF₆ EC:DMC:DEC(3:3:4) 용액(UBE사)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.
- <89> 상기 실시예 1-6 및 비교예에 따라 제조된 리튬 2차전지에 있어서, 전지의 신뢰성 및 안전성을 평가하였다. 여기에서 전지의 신뢰성은 80℃에서 4일동안 방치후 특성 변화를 관찰하여 평가하고, 안전성 평가 방법은 과충전 관통 실험에 의하여 실시하였다.
- <90> 평가 결과, 실시예 1-8의 리튬 2차전지는 비교예의 경우와 비교하여 신뢰성과 안전성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이는 실시예 1-8의 리튬 2차전지는 액상의 전해액을 사용하는 비교예의 경우와 비교하여 겔상태의 전해액의 사용으로 전해액이 외부로 누출되거나 전해액에 의하여 전극 조립체나 파우치가 부푸는 현상이 없기 때문에 이로 인하여 신뢰성과 안전성이 저하될 가능성이 없기 때문이다.
- <91> 또한, 전해액을 구성하는 유기용매로서 비닐렌 카보네이트를 더 부가한 경우(실시예 2, 6 및 8)는 특히 수명 성능이 보다 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

- <92> 본 발명에 따르면, 전해액에 의한 스웰링 현상을 효과적으로 억제하고 전해액이 외부로 누출될 염려가 없어서 이로 인한 전지의 신뢰성 및 안전성 저하를 미연에 방지할 수 있는 리튬 2차전지를 얻을 수 있다.
- <93> 본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균

등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

캐소드와 애노드, 이 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체와,

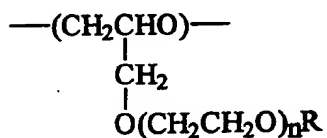
화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머와 리튬염과 유기용매를 포함하여 된 겔 상태의 전해액과,

상기 전극 조립체와 전해액을 내장하고 있는 케이스를 구비하고 있는 리튬 2차전지

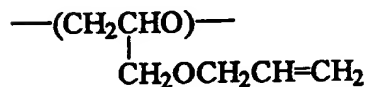
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



상기식중, n은 1 내지 12의 정수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰%이고, 화학식 2의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.7몰%이고, 화학식 3의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.01 내지 0.8몰%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 터폴리머의 중량평균분자량이 10,000 내지 2,000,000인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 터폴리머의 중량과, 리튬염과 유기용매의 총중량의 혼합비율이 1:1 내지 1:50인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 리튬염이 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술폰닐아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 유기용매가 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 및 디에틸카보네이트(DEC) 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 전극 조립체는 권취형이고, 이 전극 조립체를 내장하는 케이스는 파우치 형태인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 7】

캐소드와 애노드, 이 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체와,

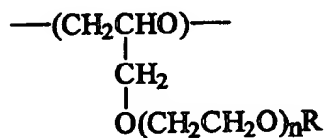
화학식 1의 반복단위와 화학식 2의 반복단위와 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머와 가교제간의 가교 중합 반응 결과물과, 리튬염과 유기용매를 포함하여 된 가교 겔 상태의 전해액과,

상기 전극 조립체와 전해액을 내장하고 있는 케이스를 구비하고 있는 리튬 2차전지.

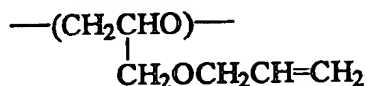
< 화학식 1>



< 화학식 2>



< 화학식 3>



상기식중, n은 1 내지 12의 정수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 터폴리머와 가교제간의 가교 반응시 촉매가 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 촉매가 벤조일 퍼옥사이드, 아조비스(이소부티로니트릴) 및 디쿠밀퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 가교제가 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 11】

제7항에 있어서, 상기 전해액이,

화학식 1의 반복단위와, 화학식 2의 반복단위와, 화학식 3의 반복단위를 포함하는 터폴리머를 리튬염과 유기용매와 혼합하고, 여기에 촉매와 가교제를 부가하고 이를 전극 조립체가 내장된 케이스에 주입하고 이를 중합하여 얻어진 것임을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 12】

제7항에 있어서, 상기 가교 중합 온도가 60 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 13】

제7항에 있어서, 상기 화학식 1의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰%이고, 화학식 2의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.7몰%이고, 화학식 3의 반복단위의 함량이 터폴리머 1몰을 기준으로 하여 0.01 내지 0.8몰%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 14】

제7항에 있어서, 상기 터폴리머의 중량평균분자량이 10,000 내지 2,000,000인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 15】

제7항에 있어서, 상기 터폴리머의 중량과, 리튬염과 유기용매의 총중량의 혼합비율이 1:1 내지 1:50인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 16】

제7항에 있어서, 상기 리튬염이 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로 메탄술폰닐아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 유기용매가 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸카보네

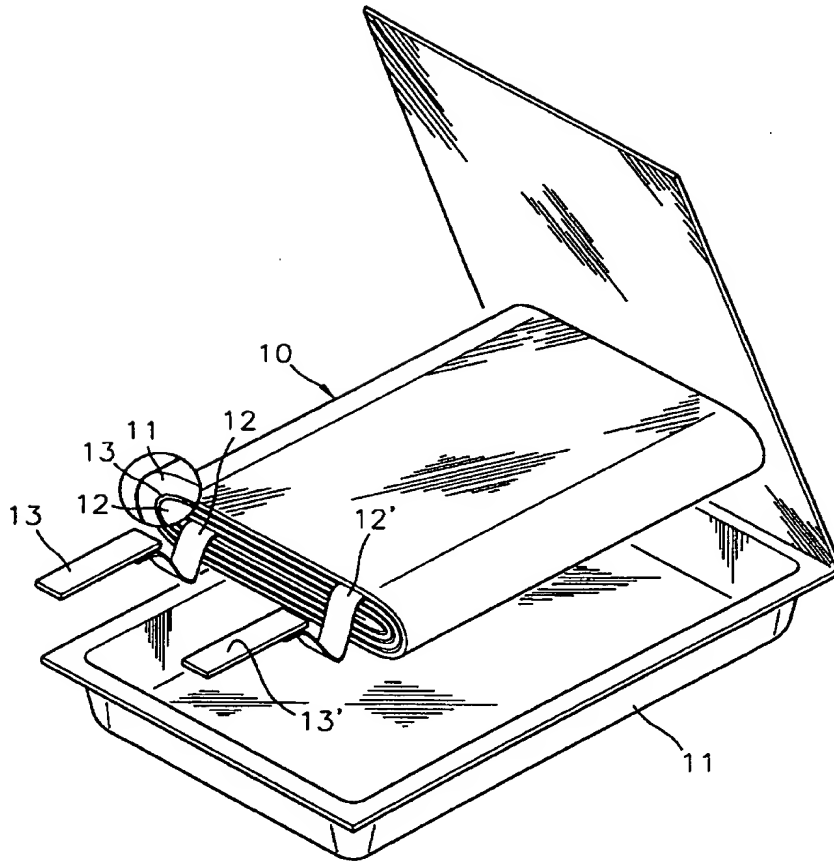
이트(DMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 및 디에틸카보네이트(DEC) 및 비닐렌 카보네이트
로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【청구항 17】

제6항에 있어서, 상기 전극 조립체는 권취형이고, 이 전극 조립체를 내장하는 케이스는 파우치 형태인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】

